



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 43 816 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 196 43 816.0
⑳ Anmeldetag: 30. 10. 96
㉑ Offenlegungstag: 7. 5. 98

⑥ Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/36
C 08 G 18/77
C 08 L 75/04
C 08 J 5/04
// (C08G 18/36,
101:00)C08G 18/42,
18/48

DE 196 43 816 A 1

⑦ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑧ Erfinder:
Scherzer, Dietrich, Dr., 67433 Neustadt, DE; Hinz,
Werner, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Bruchmann,
Bernd, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Treuling, Ulrich,
Dr., 64625 Bensheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤ Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen aus nachwachsenden Rohstoffen
- ⑥ Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten (A) mit Verbindungen, die mit Isocyanat reaktive Gruppen enthalten (B), dadurch gekennzeichnet, daß (A) und (B) aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

DE 196 43 816 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, deren Aufbaukomponente aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

Polyurethane sind seit langem bekannt und werden vielseitig eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt durch Reaktion von mehrfunktionellen Isocyanaten mit H-funktionellen Verbindungen, insbesondere Polyolen. Die Rohstoffe zur Polyurethanherstellung sind zumeist petrochemischer Herkunft. Nachteilig bei den meisten Polyurethanen, insbesondere bei Polyurethan-Schäumen und -Vergußmassen, ist ihre schlechte Recyclierbarkeit. Da die genannten Stoffe keine thermoplastischen Eigenschaften besitzen, kommt bei ihnen nur chemisches und thermisches Recycling in Frage. Das thermische Recycling ist aus ökologischen Gründen umstritten. Zum chemischen Recycling sind eine Reihe von Verfahren bekannt. So beschreibt DE-A-42 34 335 ein Verfahren zur Herstellung von Glykolysepolyolen aus Polyurethanschäumen. Derartige Verfahren sind jedoch bei fullstoffhaltigen Polyurethanen, beispielsweise flächigen Formteilen mit Fasern als Verstärkungsmittel, kaum anwendbar, da die Verstärkungsmittel als unlöslicher Rest im Reaktionsgemisch verbleibt und aufwendig entfernt werden muß.

Ein biologischer Abbau von Polyurethanen, beispielsweise durch Kompostieren, ist möglich. Hierbei entstehen jedoch aus den üblicherweise verwendeten aromatischen Isocyanaten aromatische Amine als Abbauprodukte. Diese sind cancerogen und schließen damit einen gezielten biologischen Abbau von Polyurethanen aus.

Bekannt ist der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen bei der Herstellung von Polyurethanen.

So enthalten die meisten natürlichen Öle als funktionelle Gruppen Doppelbindungen, welche nicht direkt mit Isocyanaten zur Umsetzung gebracht werden können. Es ist jedoch möglich, diese Doppelbindungen zu Epoxyfunktionen zu oxidieren. Die Epoxygruppen können dann geöffnet und durch diesen Öffnungsschritt Hydroxyl- und Aminogruppen eingeführt werden.

DE 10 42 565 beschreibt die Epoxidierung von Fettsäuren mit Perameisensäure.

US 3 475 499 beschreibt die ringöffnende Umsetzung von Epoxyalkanen mit Wasser und Ethylenglykol.

DE 32 46 612 beschreibt modifizierte Triglyzeride mit Epoxid, Ether und Hydroxylgruppen durch partielle Ringöffnung epoxidierter Fettsäureester mit Alkoholen.

DE 39 35 127 beschreibt die Esterpolyole erhalten durch die ringöffnende Umsetzung von epoxidierten Estern und Alkoholen mit Carbonsäuren.

EP 113 798 beschreibt die Herstellung von mehrfunktionellen oleochemischen Polyolen durch Umsetzung epoxidierter Fettalkohole mit mehrfunktionellen Alkoholen oder Phenolen und gegebenenfalls weiterer Umsetzung mit EO/PO.

DE 41 25 031 und DE 42 03 077 beschreiben Verfahren zur Herstellung hydroxylierter Fettsäureverbindungen durch Umsetzung von Epoxyfettsäurederivaten mit aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen in Gegenwart von säureaktivierten Tonerden und/oder Silikaten und/oder Aktivkohlen. Auch mit Polyethylenglykol wird die Ringöffnung durchgeführt.

Direkt aus nachwachsenden Rohstoffen isolierte Polyole können oft nach einfachen chemischen Modifizierungsschritten zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden. Sucrose, Sorbit, Glycerin, Rizinusöl und Alkylglucoside werden allein oder im Gemisch mit weiteren Cointiatoren mit Alkylenoxiden zu Polyetherolen unterschiedlichster Funktionalität und OH-Zahl, jeweils speziell optimiert zur

Herstellung harter bis weicher und hoch bis niedrigdicht zelliger Polyurethane, umgesetzt (s. Oertel, Kunststoffhandbuch Band 7: Polyurethane, Kapitel 3.1: Polyole, Hanser Verlag, 2. Auflage 1983).

5 Andere aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Polyole, wie beispielsweise Glycerin oder Rizinusöl, besitzen in ihrer natürlichen Form bereits gegenüber Isocyanaten reaktive Hydroxylgruppen und sind unmittelbar zur Herstellung von Polyurethanen geeignet.

10 Aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellte Isocyanate sind ebenfalls bekannt.

Stanford in Amer. Chem. Soc. Symp. Series, Vol. 385 (1989), Chapter 30: Polyurethanes from Renewable Resources, beschreibt die Herstellung und Verarbeitung zu Polyurethanen von Di- und Polyisocyanaten analog MDI, ausgehend von Furfural welches aus nachwachsenden Rohstoffen verfügbar ist.

EP 369 590 beschreibt die Verwendung von aus Dimerfettsäuren gewonnenem Dimerisocyanat zur Herstellung von Polyurethanen.

Die Herstellung von Isocyanaten aus Aminosäuren und die weitere Umsetzung zu Polyurethanen für Filme, Coatings, Klebstoffen, Vergußmassen und Bindern mit insbesondere verbesserter Lichtstabilität ist seit langem bekannt. So beschreibt FR 1 351 368 die Herstellung von Carboxylalkylisocyanaten und US 3 281 378 die weitere Umsetzung zu kompakten Polyurethanen. JP 53 135 931, JP 57 077 656, JP 60 222 450 und JP 61 053 254 beschreiben die Herstellung von (Lysinester) Triisocyanaten.

30 Zahlreiche weitere Patente beschreiben die Verwendung von Lysindisocyanat als ein mögliches (aliphatisches) Isocyanat neben anderen (aliphatischen) Isocyanaten zur Herstellung von Polyurethan-Coatings, -Lacken, -Klebstoffen, -Verpackungsfilmen, -Dichtungsmaterialien, -Duromeren und -Schäumen. So beschreiben DE 36 30 667 die Herstellung von Lacken und EP 23 934 und US 4 247 675 die Herstellung von wetterbeständigen Coatings, EP 304 083 die Herstellung von Klebstoffen, JO 3 239 715-A die Herstellung von feuchtigkeits- und temperaturbeständigen Weichschäumen.

Storey, in Polymer Composites, 1993, 14, 17-25, beschreibt die Herstellung biologisch abbaubarer und biore-sorbierbarer Polyurethane aus Lysindisocyanat und Polylactidpolyolen. Die Abbauprodukte dieser Polyurethane sind Lysin, Milchsäure, Glycerin und CO₂ und somit ungiftige Naturstoffe.

WO 8905-830-A beschreibt bioabbaubares und bioresorbierbares Material für medizinische Nähte auf Lysindisocyanatbasis.

DE 40 06 521 beschreibt Polyurethane als Coating oder Hauptmaterial für oral einzunehmende Medikamente auf Lysinisocyanatbasis.

US 4 018 636 und US 4 293 352 beschreiben Polyurethane auf Lysinisocyanatbasis als Binder für Sprengstoffe, welche gegen Wasser stabil, jedoch in wäßrigen Säuren oder Ammoniak zur Sprengstoffrückgewinnung abgebaut werden können.

EP 327 031 beschreibt die Verwendung von Lysindisocyanat als aliphatisches Isocyanat zur Herstellung von PUR-Beschichtungen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Polyurethane bereitzustellen, die biologisch abbaubar sind, ohne daß es zur Entstehung von giftigen oder umweltschädigenden Abbauprodukten kommt.

65 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl Polyol- als auch die Isocyanatkomponente aus nachwachsenden Rohstoffen aufgebaut sind, sowie nach diesen

Verfahren hergestellte Polyurethane. Die erfindungsgemäßen Polyurethane können sowohl kompakt als auch geschäumt sein. Bevorzugt sind geschäumte Polyurethane, insbesondere flächige Polyurethan-Formkörper. Besonders vorteilhaft ist die Erfindung bei flächigen, geschäumten Polyurethan-Formkörpern, wobei als Verstärkungsmittel Naturfasern eingesetzt werden. Die Vorteile liegen zum einen darin, daß die Naturfasern von den auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Polyurethansystemen besser benetzt werden und somit die Formkörper in ihrem Aufbau sehr homogen sind. Zum anderen ist das gesamte Formteil vollständig biologisch abbaubar.

Die Herstellung erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren, wie sie in der Polyurethanchemie angewandt werden.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Polyurethane erfolgt in den gleichen Anwendungen wie die herkömmlicher Polyurethane.

Der Gehalt an nachwachsenden Rohstoffen in den Polyurethanen kann größer 90 Gew.-% betragen. Den Rest können Polyole auf Grundlage petrochemischer Grundstoffe bilden, beispielsweise Polyesterole aus der Umsetzung aliphatischer Polycarbonsäuren mit aliphatischen Alkoholkomponenten, Polyetheralkoholen aus der Reaktion von H-funktionellen Verbindungen mit niederen Alkylenoxiden oder die häufig eingesetzten niedermolekularen Kettenverlängerer und/oder Vernetzer.

Zu den eingesetzten Polyurethan-Komponenten auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen ist im einzelnen folgendes zu sagen:

Als Isocyanatkomponenten werden vorzugsweise solche eingesetzt, die aus den entsprechenden Aminosäuren erhalten werden. Die Herstellung dieser Isocyanate erfolgt zu meist durch Veresterung der Säuregruppen und Phosgenierung der Aminogruppen der Aminosäuren. Bevorzugt verwendete Aminosäuren sind Dimerfettsäure-diisocyanat, Lysin oder deren Biuret- oder Triisocyanuratderivate, insbesondere Lysin.

Als Polyolkomponenten können hydroxylfunktionelle Naturstoffe, wie Rizinusöl oder Tallöl, deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen bekannt ist, eingesetzt werden.

Möglich ist auch der Einsatz von Polyolen aus Reaktionsprodukten von Naturstoffen. Das können beispielsweise alkoxylierte hydroxylfunktionelle Naturstoffe, insbesondere Zucker wie Sucrose, Sorbit oder Mannit, oder auch Glycerin-Polyetherole sein.

Möglich im Sinne der Erfindung ist auch der Einsatz von niedermolekularen hydroxylfunktionellen Naturstoffen wie Glycerin oder Zuckeralkohole als Kettenverlängerer oder Vernetzer.

Möglich ist auch der Einsatz von durch Epoxidierung und anschließende Ringöffnung modifizierten Fettsäureestern.

Besonders vorteilhaft sind Formkörper, insbesondere Flächengebilde, mit Naturfasern als Verstärkungsmittel. Die Polyurethansysteme aus nachwachsenden Rohstoffen führen zu einer besseren Benetzung als die üblichen Polyurethansysteme aus aromatischen Polyisocyanaten und langketigen Polyalkoxypolyole. Abfälle aus derartigen Produkten können geschreddert und kompostiert werden.

Ein weiterer Vorteil von Polyurethanen auf Basis von Aminosäuren-Polyisocyanaten liegt in ihrer Farbstabilität. Während Polyurethane aus aromatischen Polyisocyanaten bereits nach kurzer Zeit vergilben, verändern die erfindungsgemäßen Polyurethane ihre Farbe auch nach langer Zeit nicht.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel

Polyolkomponente:

Rizinusöl: 36,00 g

5 Glycerin: 30,00 g

Sovermol Pol 930: 30,00 g (Fa. Henkel, OH-Zahl 195)

Wasser: 2,50 g

Formrez UL 32: 1,00 g (Fa. Witco)

Silicon B 8404: 0,50 g (Fa. Goldschmidt)

10 Isocyanatkomponente: Lysinethylesterdiisocyanat (2,6-Diisocyanatoethylhexanoat, NCO-Gehalt: 37,2%)

Mischungsverhältnis (Polyol-/Isocyanatkomponente)

= 100 : 170

15 In einem 1000 ml Kunststoffbecher wurden Polyol und Isocyanatkomponente für 30 sec innig vermischt und in einen zweiten Becher umgeschüttet.

Eigenschaften

20 Startzeit: 25 sec

Startzeit: 25 sec

Abb. Zeit: 40 sec

Steigzeit: 60 sec

25 Dichte: 48 g/l

Der Schaum ist sehr weiß und bleibt nach 30 Tagen Lagerung im Sonnenlicht unverändert. Er wird durch Mikroorganismen zu unbedenklichen Rückständen abgebaut.

Vergleichsbeispiel

Polyolkomponente:

Rizinusöl: 36,00 g

Glycerin: 30,00 g

35 Sovermol Pol 930: 30,00 g (Fa. Henkel, OH-Zahl 195)

Wasser: 2,50 g

Formrez UL 32: 1,00 g (Fa. Witco)

Silicon B 8404: 0,50 g (Fa. Goldschmidt)

40 Isocyanatkomponente: Luprant M20 (polymeres Diphenylmethandiisocyanat NCO-Gehalt: 31,3% Viskosität 200 mPas)

Mischungsverhältnis (Polyol-/Isocyanatkomponente)

= 100 : 202

45 In einen 1000 ml Kunststoffbecher wurden Polyol und Isocyanatkomponente für 30 sec innig vermischt und in einen Becher umgeschüttet.

Eigenschaften

50 Startzeit: 18 sec

Abb. Zeit: 35 sec

Steigzeit: 54 sec

Dichte: 43 g/l

55 Der Schaum ist beige und wird auch nach 30 Tagen Lagerung im Sonnenlicht braun. Er wird durch Mikroorganismen zu Rückständen, die aromatische Amine enthalten können, abgebaut.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethane durch Umsetzung von Polyisocyanaten (A) mit Verbindungen, die mit Isocyanat reaktive Gruppen enthalten (B), **dadurch gekennzeichnet**, daß (A) und (B) aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (A) aus Aminosäureestern hergestellt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

net, daß (A) aus Lysinsäureestern hergestellt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (B) aus pflanzlichen Ölen hergestellt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (B) Hydroxylgruppen enthaltende pflanzliche Öle oder deren Derivate sind. 5

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil nachwachsender Rohstoffe in A+B mindestens 90 Gew.-% beträgt.

7. Polyurethane, herstellbar nach Anspruch 1. 10

8. Polyurethane nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um geschäumte Polyurethane handelt.

9. Polyurethane nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Naturfasern als Verstärkungsmittel 15 enthalten.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65